

PAT-NO: JP406033050A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06033050 A
TITLE: ELECTROLUMINESCENT ELEMENT
PUBN-DATE: February 8, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

HAMADA, YUJI
SANO, KENJI
FUJITA, MASAYUKI
FUJII, TAKANORI
NISHIO, YOSHITAKA
SHIBATA, KENICHI
KUROKI, KAZUHIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SANYO ELECTRIC CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP04315138

APPL-DATE: November 25, 1992

INT-CL (IPC): C09K011/06, H05B033/14

US-CL-CURRENT: 428/917

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide the electroluminescent element having a long luminescent life and a high performance.

CONSTITUTION: This electroluminescent element having an organic layer between a hole-injected electrode 2 and an electron-injected electrode 5 is characterized by employing a rhodamine metal complex, chromone metal complex or azomethine metal complex as the material of the organic layer or employing the

azomethine metal complex as an electron-transfer layer.

COPYRIGHT: (C) 1994, JPO&Japio

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-33050

(43)公開日 平成6年(1994)2月8日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 9 K 11/06

H 0 5 B 33/14

識別記号

Z 9159-4H

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数12(全 15 頁)

(21)出願番号 特願平4-315138

(22)出願日 平成4年(1992)11月25日

(31)優先権主張番号 特願平3-314618

(32)優先日 平3(1991)11月28日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(31)優先権主張番号 特願平4-68458

(32)優先日 平4(1992)3月26日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(31)優先権主張番号 特願平4-127703

(32)優先日 平4(1992)5月20日

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 浜田 祐次

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(72)発明者 佐野 健志

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(72)発明者 藤田 政行

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 中島 司朗

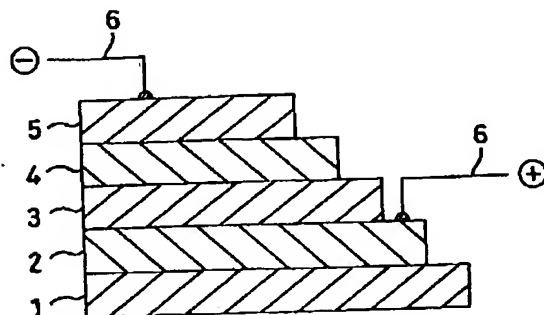
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電界発光素子

(57)【要約】

【目的】 発光寿命が長い、高性能な電界発光素子を提供することを目的とする。

【構成】 ホール注入電極2と電子注入電極5との間に有機層を有する電界発光素子において、有機層の材料としてローダミン金属錯体、クロモン金属錯体、または、アゾメチン金属錯体を用いるか、或いは、電子輸送層にアゾメチン金属錯体を用いている。



1

【特許請求の範囲】

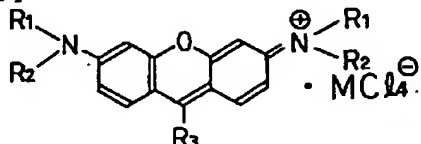
【請求項1】 ホール注入電極と電子注入電極との間に有機キャリア輸送層と有機発光層を積層させて形成した電界発光素子において、

上記有機発光層の材料として、ローダミン系金属錯体、クロモン金属錯体、または、アゾメチン金属錯体の何れか一つを用いることを特徴とする電界発光素子。

【請求項2】 前記ローダミン系金属錯体の金属が、周期律表第3族に属することを特徴とする請求項1記載の電界発光素子。

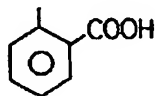
【請求項3】 前記ローダミン系金属錯体が、下記化1の化合物からなることを特徴とする請求項2記載の電界発光素子。

【化1】

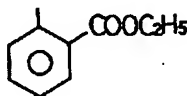


尚、上記R₁、R₂は、H、CH₃、C₂H₅、からなる群から選択される。上記R₃は、H、C₂H₅COOH、下記化2に示すC₆H₄(COOH)、下記化3に示すC₆H₄(COOC₂H₅)からなる群から選択される。

【化2】



【化3】



上記Mは、ガリウム、インジウム、タリウムからなる群から選択される。

【請求項4】 前記クロモン金属錯体の金属が、ベリリウム、またはスカンジウムであることを特徴とする請求項1記載の電界発光素子。

【請求項5】 前記クロモン金属錯体の配位子が5-ヒドロキシクロモン誘導体であることを特徴とする請求項4記載の電界発光素子。

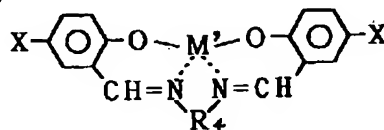
【請求項6】 前記アゾメチン金属錯体の金属が、周期律表の第2、3族の金属であることを特徴とする請求項1記載の電界発光素子。

【請求項7】 前記アゾメチン金属錯体が下記化4、化5に示される化合物、または、配位子がサリチルアルデヒド誘導体、及び、2-ヒドロキシナフトアルデヒド誘導体の何れか一方と、各種アミノ酸、及び、アミンの何れか一方とから合成されるアゾメチン化合物であるア

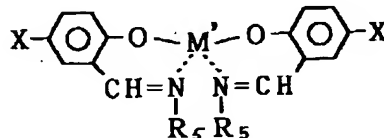
2

ゾメチン金属錯体であることを特徴とする請求項6記載の電界発光素子。

【化4】



【化5】

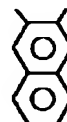


尚、上記R₄は、-(C_nH_{2n})-但しn=0~20、下記化6に示すC₆H₄、下記化7に示すC₁₀H₆、からなる群から選択される。

【化6】



【化7】

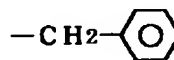


また、上記R₅は、-(C_nH_{2n+1})-但しn=0~10、下記化8に示す、C₆H₅、下記化9に示す-CH₂(C₆H₅)、からなる群から選択される。

【化8】



【化9】



上記Xは、-(C_nH_{2n+1})-但しn=0~10、-CN、-N(CH₃)、-NH₂、-H、ハロゲン、-OH、-OCH₃、からなる群から選択される。さらに、上記M'は、亜鉛、ベリリウム、からなる群から選択される。

【請求項8】 有機発光層の材料に、母材としてアゾメチン金属錯体が用いられ、ドーバントとして母材に用いられたアゾメチン金属錯体以外の化合物が用いられていることを特徴とする請求項1記載の電界発光素子。

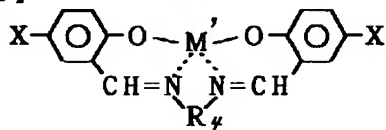
【請求項9】 有機発光層の材料に、ドーバントとしてアゾメチン金属錯体が用いられ、母材としてドーバントに用いられたアゾメチン金属錯体以外の化合物が用いられていることを特徴とする請求項1記載の電界発光素子。

【請求項10】 ホール注入電極と電子注入電極との間に、少なくとも有機ホール輸送層と有機発光層と有機電子輸送層とが形成されている電界発光素子において、上記有機電子輸送層の材料としてアゾメチン金属錯体を用いることを特徴とする電界発光素子。

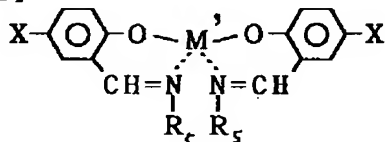
【請求項11】 前記アゾメチン金属錯体の金属が、周期律表の第3族の金属であることを特徴とする請求項8、9、10記載の電界発光素子。

【請求項12】 前記アゾメチン金属錯体が下記化10、化11に示される化合物、であることを特徴とする請求項11記載の電界発光素子。

【化10】



【化11】



尚、上記R4 は、 $-(C_n H_{2n})-$ 但し $n=0\sim 2$ 、下記化12に示す $C_6 H_4$ 、下記化13に示す $C_{10} H_6$ 、からなる群から選択される。

【化12】



【化13】

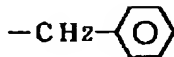


また、上記R5 は、 $-(C_n H_{2n+1})-$ 但し $n=0\sim 1$ 、下記化14に示す、 $C_6 H_5$ 、下記化15に示す $-CH_2(C_6 H_5)$ 、からなる群から選択される。

【化14】



【化15】



上記Xは、 $-(C_n H_{2n+1})-$ 但し $n=0\sim 10$ 、 $-CN$ 、 $-N(CH_3)$ 、 $-NH_2$ 、 $-H$ 、ハロゲン、 $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、からなる群から選択される。さらに、上記M' は、亜鉛、ベリリウム、からなる群から選択される。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電界発光素子に関し、詳しくはその有機発光層、または、電子輸送層に用いる材料に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、情報機器の多様化に伴って、CRTより低消費電力で空間占有容積が少ない平面表示素子のニーズが高まっている。このような平面表示素子としては、液晶、プラズマディスプレイ等があるが、特に、最近では自己発光型で、表示が鮮明な電界発光素子が注目されている。

【0003】ここで、電界発光素子は構成する材料により、無機電界発光素子と有機電界発光素子とに大別することができ、無機電界発光素子は既に実用化されている。しかしながら、無機電界発光素子の駆動方式は、高電界の印加によって、加速された電子が発光中心を衝突励起して発光させるという、所謂「衝突励起型発光」であるため、高電圧で駆動させる必要がある。この為に周辺機器の高コスト化を招来するという課題を有していた。

【0004】これに対し、有機電界発光素子は、電極から注入された電荷（ホール、および電子）が発光体中で再結合して発光するという、所謂「注入発光」であるため、低電圧で起動することができる。しかも、有機化合物の分子構造を変更することによって任意の発光色を容易に得ることができるといった利点もある。従って、有機電界発光素子は、これからの表示素子として有望である。

【0005】ここで、有機電界発光素子は、一般に2層構造〔ホール注入電極と電子注入電極との間に、ホール輸送層と、発光層とが形成された構造（SH-A構造）、または、ホール注入電極と電子注入電極との間に発光層と電子輸送層とが形成された構造（SH-B構造）〕、或いは3層構造〔ホール注入電極と電子注入電極との間に、ホール輸送層と発光層と電子輸送層とが形成された構造（DH構造）〕のような素子構造を有している。上記ホール注入電極としては、金やITO（インジウムスズ酸化物）のような仕事関数の大きな電極材料を用い、上記電子注入電極としては、Mgのような仕事関数の小さな電極材料を用いる。また上記ホール輸送層、発光層、電子輸送層には有機材料が用いられ、ホール輸送層はp型半導体の性質、電子輸送層はn型半導体の性質を有する材料が用いられる。上記発光層は、上記SH-A構造ではn型半導体の性質、SH-B構造ではp型半導体の性質、DH構造では中性に近い性質を有する材料が用いられる。何れにしてもホール注入電極から注入されたホールと、電子注入電極から注入された電子が発光層とホール（または電子）輸送層の界面、及び、発光層内で再結合して発光するという原理である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記したように、有機電界発光素子は、低電圧で駆動が可能ことや、理論上任意の発光色を得ることができるという利点を有している。しかしながら有機電界発光素子の発光寿命について考えると、安定な発光を示す長寿命な素子は数少ないのが現状であり、発光寿命の長寿命化は重要な課題である。

【0007】現在の有機電界発光素子は、以下のような理由から発光の短寿命を招いていた。まず、発光層や電子輸送層に用いた材料の製膜性の悪さから、積層された層間に結晶が析出してしまい、その結果として素子の発光寿命が短くなってしまう。また、素子を駆動する際に両電極間に印加した電圧は低電圧であっても、素子間にかかる電場は、 10^5 V/cmのオーダーとなり、このように高い電場がかかると、電子がだれが生じ、絶縁破壊を起こす場合がある。

【0008】さらに、有機化合物からなる有機発光層は導電性が低いため、キャリアの移動度は低く、抵抗値は高い。その結果、両電極間に電圧を印加し発光させると、素子抵抗による発熱が生じる。この熱により、有機発光層の溶融あるいは熱分解が起こり、発光色の変化が起こったり、発光しなくなるということがあった。本発明は、上記現状に鑑み、上記何れかの問題点を解決し、素子の長寿命化を図り、高性能な発光素子を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、請求項1の本発明では、ホール注入電極と電子注入電極との間に有機キャリア輸送層と有機発光層を積層させて形成した電界発光素子において、上記有機発光層の材料として、ローダミン系金属錯体、クロモン金属錯体、または、アゾメチン金属錯体の何れか一つを用いることを特徴とする。

【0010】請求項2の発明では、前記請求項1記載のローダミン系金属錯体の金属が、周期律表第3族に属することを特徴とする。請求項3の発明では、前記請求項2記載のローダミン系金属錯体が、上記化1の化合物からなることを特徴とする請求項2記載の電界発光素子。尚、上記化1の R_1 、 R_2 は、H、 CH_3 、 C_2H_5 、からなる群から選択される。

【0011】上記化1の R_3 は、H、 C_2H_5 、 $COOH$ 、 H 、上記化2に示す $C_6H_4(COOH)$ 、上記化3に示す $C_6H_4(COOC_2H_5)$ からなる群から選択される。上記化1の M は、ガリウム、インジウム、タリウムからなる群から選択される。請求項4の発明は、前記請求項1記載のクロモン金属錯体の金属が、ベリリウム、またはスカンジウムであることを特徴とする。

【0012】請求項5の発明では、前記請求項4記載のクロモン金属錯体の配位子が5-ヒドロキシクロモン誘導体であることを特徴とする。請求項6の発明は、前記

請求項1記載のアゾメチン金属錯体の金属が、周期律表の第2、3族の金属であることを特徴とする。請求項7の発明は、前記請求項6記載のアゾメチン金属錯体が上記化4、化5に示される化合物、または、配位子がサリチルアルデヒド誘導体、及び、2-ヒドロキシナフトアルデヒド誘導体の何れか一方と、各種アミノ酸、及び、アミンの何れか一方とから合成されるアゾメチン化合物であるアゾメチン金属錯体であることを特徴とする。

10 【0013】尚、上記化4の R_4 は、 $-(C_nH_{2n})-$ 但し $n=0\sim 20$ 、上記化6に示す C_6H_4 、上記化7に示す $C_{10}H_6$ 、からなる群から選択される。また、上記化5の R_5 は、 $-(C_nH_{2n+1})$ 但し $n=0\sim 10$ 、上記化8に示す、 C_6H_5 、上記化9に示す $-CH_2(C_6H_5)$ 、からなる群から選択される。

20 【0014】上記化4、化5の X は、 $-(C_nH_{2n+1})$ 但し $n=0\sim 10$ 、 $-CN$ 、 $-N(CH_3)$ 、 $-NH_2$ 、 $-H$ 、ハロゲン、 $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、からなる群から選択される。さらに、上記化4、化5の M' は、亜鉛、ベリリウム、からなる群から選択される。

【0015】請求項8の発明は、請求項1記載の有機発光層の材料に、母材としてアゾメチン金属錯体が用いられ、ドーパントとして母材に用いられたアゾメチン金属錯体以外の化合物が用いられていることを特徴とする。請求項9の発明は、請求項1の有機発光層の材料に、ドーパントとしてアゾメチン金属錯体が用いられ、母材としてドーパントに用いられたアゾメチン金属錯体以外の化合物が用いられていることを特徴とする。

30 【0016】請求項10の発明は、ホール注入電極と電子注入電極との間に、少なくとも有機ホール輸送層と有機発光層と有機電子輸送層とが形成されている電界発光素子において、上記有機電子輸送層の材料としてアゾメチン金属錯体を用いることを特徴とする。

40 【0017】請求項11の発明は、前記請求項8、9、10記載のアゾメチン金属錯体の金属が、周期律表の第3族の金属であることを特徴とする。請求項12の発明は、前記請求項11記載のアゾメチン金属錯体が上記化10、化11に示される化合物、であることを特徴とする。尚、上記化10の R_4 は、 $-(C_nH_{2n})-$ 但し $n=0\sim 20$ 、上記化12に示す C_6H_4 、上記化13に示す $C_{10}H_6$ 、からなる群から選択される。

【0018】また、上記化11の R_5 は、 $-(C_nH_{2n+1})$ 但し $n=0\sim 10$ 、上記化14に示す、 C_6H_5 、上記化15に示す $-CH_2(C_6H_5)$ 、からなる群から選択される。上記化10、11の X は、 $-(C_nH_{2n+1})$ 但し $n=0\sim 10$ 、 $-CN$ 、 $-N(CH_3)$ 、 $-NH_2$ 、 $-H$ 、ハロゲン、 $-OH$ 、 $-OCH_3$ 、からなる群から選択される。

50 【0019】さらに、上記化10、11の M' は、亜鉛、ベリリウム、からなる群から選択される。

【0020】

【作用】一般的に錯体は製膜性がよく、薄膜を作製した際に結晶の析出が少ない。したがって、ローダミン金属錯体、クロモン金属錯体を有機発光層に、アゾメチン金属錯体を発光層、または、電子輸送層の材料として用いることにより、素子作成後の結晶析出を抑えることができ、寿命が長く、安定な発光を呈する素子を作製することができる。

【0021】なお、有機発光層において、アゾメチン金属錯体を母材として用いる場合、ドーパントの添加量は母材に対して通常1~5% (重量比) 程度であり、極めて微量であり、しかも母材中に均一に分散しているため、ドーパント自体が結晶化するという事は起こりにくいため、ドーピング法により有機発光層を作成した素子は、ドーピング法を用いない素子よりも、高輝度で高効率の発光が得られる。高輝度、且つ、高効率の発光が得られることは、より穏やかな条件、即ち低電圧、低電流で発光させることができるということである。従って、高電場による絶縁破壊や、発光中の発熱の抑制を行なうことができ、発光の長寿命化を図ることができる。

【0022】尚、ドーピング法を用いて作成した有機電界発光素子の発光のメカニズムは以下のものであると考えられる。まず、それぞれ電極から注入された電子とホールが母材化合物中で再結合し、母材化合物の励起子が発生する。母材化合物の励起子からドーパントにエネルギー移動が起こり、ドーパントの励起子が発生する。ドーパントの励起子は発光を発生して失活し、ドーパントに用いた化合物が発光する。

【0023】

【実施例】

【ローダミン金属錯体の実施例】

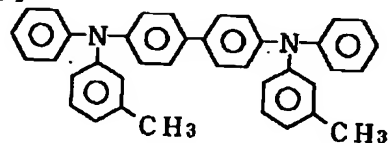
(実施例1) 図1は、本発明の実施例1に係る電界発光素子の断面図であり、ガラス基板1上には、ホール注入電極2 (厚み: 1000Å) と、有機ホール輸送層3 (厚み: 500Å) と、有機発光層4 (厚み: 500Å) と、電子注入電極5 (厚み: 2000Å) とが順に形成されている。

【0024】尚、上記ホール注入電極2、および電子注入電極5には、それぞれリード線6が接続されており、電圧を印加できるようになっている。上記ホール注入電極2の材料としてはインジウムスズ酸化物 (ITO) が、有機ホール輸送層3の材料としてはジアミン誘導体 (下記化16に示す) が、有機発光層4の材料としてはローダミンB-ガリウム錯体 (下記化17に示す) が、電子注入電極 (陰極) 5の材料としてはMgAg合金

(比率10:1) が、それぞれ用いられている。

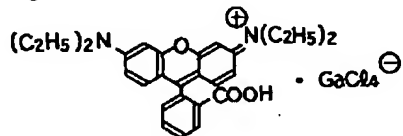
【0025】

【化16】



【0026】

【化17】



【0027】ここで、上記構成の電界発光素子を、以下のようにして作成した。まず、ガラス基板1上にホール注入電極2としてインジウムスズ酸化物 (ITO) が形成された基板を中性洗剤により洗浄した後、アセトン中で20分間、エタノール中で20分間超音波洗浄をした。次いで、上記基板を沸騰したエタノール中に約1分間入れ、取り出した後、すぐに自然乾燥を行った。この後、上記ITOから成るホール注入電極2上に、ジアミン誘導体 (上記化1に示す) を真空蒸着して有機ホール輸送層3を形成した後、この有機ホール輸送層3上に、後述するように合成されたローダミンB-ガリウム錯体 (上記化2に示す) を真空蒸着して、有機発光層4を形成した。更に、有機発光層4上に、MgとAgとを10:1の比率で共蒸着して、電子注入電極5を形成した。尚、これらの蒸着はいずれも、真空度 1×10^{-6} Torr、基板温度の制御なし、有機層の蒸着速度 2 Å/sec という条件下で行った。

【0028】ところで、上記有機発光層4の材料として用いたローダミンB-ガリウム錯体は、以下に示すような合成の工程を経て作成した。

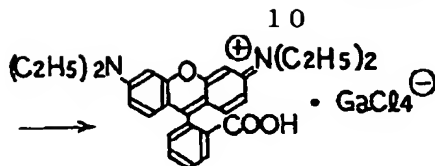
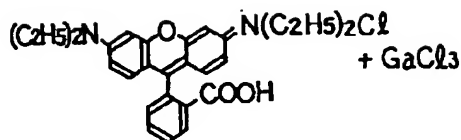
① ローダミン金属錯体の合成

まず、市販のローダミンB (東京化成製) 1gを温水に溶解して80mlとしたローダミンB水溶液を用意する。次に、塩化ガリウム0.4gを6N塩酸溶液に溶かし、この溶液に上記ローダミンB水溶液を室温で攪拌しながら加えて錯体を生成した。錯体をベンゼンで抽出した後、濃縮してローダミンB-ガリウム錯体を得た。上記合成経路を下記化18に示す。

【0029】

【化18】

9

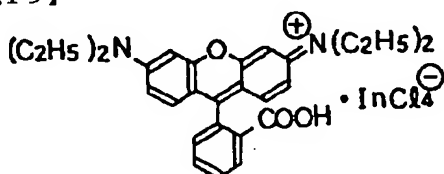


【0030】以上のように作成した電界発光素子を、以下(A₁)素子と称する。

(実施例2)有機発光層の材料として、ローダミンB-インジウム錯体(下記化19に示す)を用いた他は実施例1と同様に電界発光素子を作成した。

【0031】

【化19】

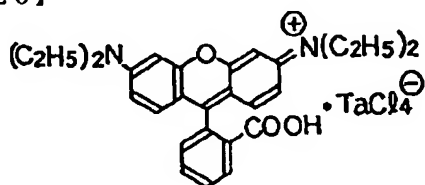


【0032】上記化4に示すローダミンB-インジウム錯体の合成は、金属試薬に塩化インジウム(3価)を用いる以外は実施例1の錯体の合成方法と同様に合成を行った。以上のように作成した電界発光素子を、以下(A₂)素子と称する。

(実施例3)有機発光層の材料として、ローダミンB-タリウム錯体(下記化20に示す)を用いた他は実施例1と同様に電界発光素子を作成した。

【0033】

【化20】

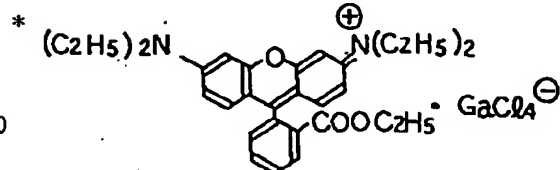


【0034】上記化20に示すローダミンB-タリウム錯体の合成は、金属試薬に塩化タリウムを用いた以外は上記実施例1の錯体の合成方法と同様に合成を行った。以上のように作成した電界発光素子を、以下(A₃)素子と称する。

(実施例4)有機発光層の材料として、ローダミン3B-ガリウム錯体(下記化21に示す)を用いた他は実施例1と同様に電界発光素子を作成した。

【0035】

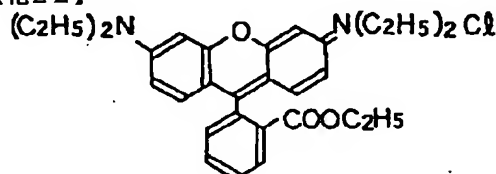
【化21】



【0036】上記化21に示すローダミン3B-ガリウム錯体は、ローダミン系化合物としてローダミン3B(下記化22に示す)を用い、金属試薬として塩化ガリウム(3価)を用いて、上記実施例1の錯体の合成方法と同様に合成を行った。

【0037】

【化22】

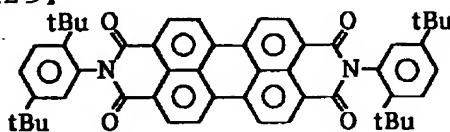


【0038】以上のように作成した電界発光素子を、以下(A₄)素子と称する。

(比較例)有機発光層の材料として、下記化23に示すベリレン誘導体を用いる以外は、上記実施例1と同様に素子を作製した。

【0039】

【化23】



【0040】このように作製した素子を、以下(x)素子と称する。

(実験)上記実施例(A₁)~(A₄)素子、及び、比較例の(x)素子について、ホール注入電極をプラスに、電子注入電極をマイナスにバイアスして直流電流を供給し、輝度、ELピーク波長、及び、発光寿命について測定を行なったので、その結果を表1に示す。

【0041】

【表1】

11

12

素子名	ELピーク 波長 (nm)	輝度 (cd/m ²)	電圧 (V)	電流密度 (mA/cm ²)	発光色	発光寿命
A ₁	585	500	1.7	130	橙赤	3日
A ₂	585	380	1.7	120	橙赤	2日
A ₃	585	250	1.7	130	橙赤	2日
A ₄	583	200	1.6	120	赤	30時間
x	630	100	1.7	125	赤	25時間

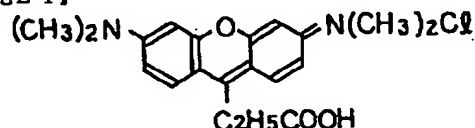
【0042】表1から明らかなように、(A₁)～(A₄)素子は、いずれも発光寿命が長寿命であった。これは、錯体の製膜性の良さに起因するものであると考えられる。又、(A₁)～(A₄)素子の発光は、高輝度な赤色、または、橙赤色発光であった。

(その他の事項)

① 上記実施例では、ローダミン系金属錯体の原料であるローダミン系化合物として、ローダミンB、およびローダミン3Bを用いたがこれ以外にも、ローダミンS(下記化24に示す)、アクリジンレッド(下記化25に示す)およびその他のローダミン系化合物を用いることにより上記結果と同様の効果が期待できる。

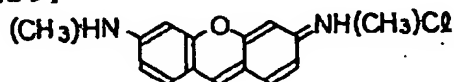
【0043】

【化24】



【0044】

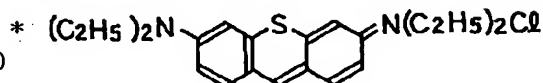
【化25】



【0045】さらにローダミン系化合物の代わりに、チオプロミン(下記化26に示す)、フラビオシン(下記化27に示す)、アクリフラビン(下記化28に示す)を用いることもできる。

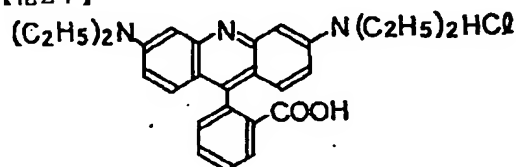
【0046】

【化26】



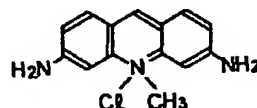
【0047】

【化27】



30 【0048】

【化28】



【0049】② 金属については上記実施例では、ガリウム、タリウム、インジウムが用いられているが、これ以外の金属を用いることもできる。

③ 上記実施例では、SH-A構造についてしか説明をおこなっていないが、3層構造の素子についてもローダミン金属錯体を発光層として用いることができ、同様の効果が得られる。

(クロモン金属錯体を用いた実施例)

(実施例1)有機ホール輸送層3の材料としてポリビニルカルバゾール(PVCz)、有機発光層の材料として2,3-ジメチル-5-ヒドロキシクロモン-ベリリウム錯体(下記化29に示す)、電子注入電極の材料としてMgIn合金を用い、ガラス基板1上に、インジウム-スズ酸化物(ITO)が形成された基板の洗浄後の乾燥を送風乾燥にし、素子材料の蒸着時の基板温度を20

*

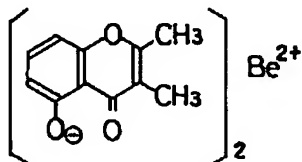
50

13

でとした以外は、上記、有機発光層にローダミン金属錯体を用いた場合と同様に素子を作製した。

【0050】

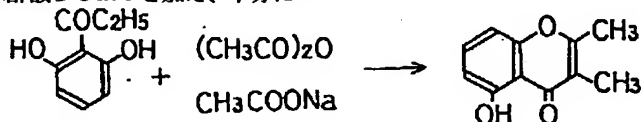
【化29】



【0051】ところで、上記有機発光層に用いた2、3-ジメチル-5-ヒドロキシクロモン-ベリリウム錯体は、以下に示すような方法で合成を行った。

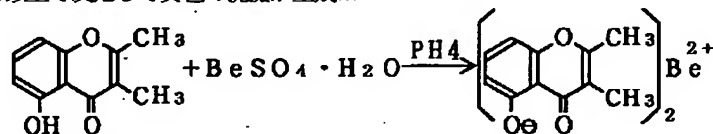
①配位子の合成

2、6-ジヒドロキシプロピオフィェノン15gを、十分乾燥させた無水酢酸ナトリウム15gと十分に混合して三口フラスコに入れ、無水酢酸30mlを加え、十分に*



【0053】②錯体の合成

上記のように合成した配位子2、3-ジメチル-5-ヒドロキシクロモン2gを、メタノール30mlに溶解させる。また硫酸ベリリウム4水和物1.4gを水30mlに溶解させる。両者を攪拌しながら混合し、pHの調整を行うと、pHが4以上で反応して黄色の沈澱が生成※

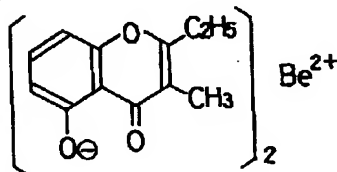


【0055】以上のようにして作製した素子を、以下(B1)素子と称する。

(実施例2)有機発光層の材料として、2-エチル-3-メチル-5-ヒドロキシクロモン-ベリリウム錯体(下記化32に示す)を用いる以外は、クロモン金属錯体を用いた場合の実施例1と同様に電界発光素子を作製した。

【0056】

【化32】



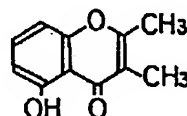
【0057】尚、上記化32に示す2-エチル-3-メチル-5-ヒドロキシクロモン-ベリリウム錯体の合成★50

14

*攪拌しながら170℃で6時間反応させる。反応終了後、直ちに水500ml、氷250gの氷水中に攪拌しながら、注ぎ込むと沈澱が析出する。沈澱はデカンテーションにより水で十分洗浄する。この沈澱物をろ過し、エーテル450mlに溶かし、無水硫酸ナトリウムで脱水した後、ろ過し、エーテルを留去すると約18gの2、3ジメチル-5-アセトキシクロモンが得られる。この後、これを10%炭酸ナトリウム溶液1800mlと窒素ガスを通して一時間加熱した。加熱後、反応系に塩酸を加えて酸性にし、冷却した。淡黄色沈澱が析出してくるが、そのまま水蒸気蒸留すると2、3-ジメチル-5-ヒドロキシクロモンが留出する。これを更にメタノールにより再結晶する(収率30%)。上記合成経路を下記化30に示す。

【0052】

【化30】



※する。この沈澱物が2、3-ジメチル-5-ヒドロキシクロモン-ベリリウム錯体であり、紫外線下で、緑の蛍光を発光する。上記合成経路を下記化31に示す。

【0054】

【化31】

★は、配位子の合成において、原料に2、6-ジヒドロキシプロピオフィェノン15g、無水プロピオン酸ナトリウム15g、無水プロピオン酸30mlを用い、配位子2-エチル-3-メチル-5-ヒドロキシクロモンを合成した以外は、上記実施例1の2、3-ジメチル-5-ヒドロキシクロモン-ベリリウム金属錯体の場合と同様に40行なった。

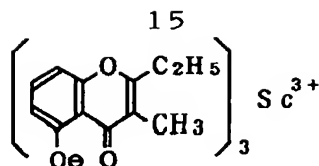
【0058】以上のように作製した素子を、以下

(B2)素子と称する。

(実施例3)有機発光層の材料として、2-エチル-3-メチル-5-ヒドロキシクロモン-スカルジウム錯体(下記化33に示す)を用いる以外は、クロモン金属錯体を用いた場合の実施例1と同様に電界発光素子を作製した。

【0059】

【化33】



【0060】尚、上記化33に示す2-エチル-3-メチル-5-ヒドロキシクロモンスカンジウム錯体の合成は、配位子の合成において、金属試薬として硫酸ベリリウム代わりに硝酸スカンジウムを用いた以外は、上記クロモン金属錯体の実施例2と同様に合成を行なった。以上のように作製した素子を、以下(B₃)素子と称する。

(比較例)有機発光層の材料として、下記化34に示すアルミニウム-5,7-ジクロロ-8-キノリノール錯体を用いる以外は、上記クロモン金属錯体の実施例1と同様に素子を作製した。

【0061】

*

素子名	ELピーク 波長(nm)	輝度 (cd/m ²)	電圧 (V)	電流密度 (mA/cm ²)	発光色	発光寿命
B ₁	515	300	1.8	1.70	緑	4日
B ₂	510	350	1.6	1.40	緑	3日
B ₃	520	200	2.0	1.80	緑	4日
y	530	150	2.8	5.3	緑	1日

【0064】表2から明らかなように、(B₁)素子～(B₃)素子は、いずれも発光寿命が長寿命であった。これは、錯体の製膜性のよさに起因するものであると考えられる。又、(B₁)素子～(B₃)素子の発光は、高輝度な緑色発光であった。

(その他の事項)

① クロモン金属錯体としては、上記配位子以外にも、5-ヒドロキシクロモンの2位、または3位がフェニル基で置換された、5-ヒドロキシフラボン(下記化35に示す)、5-ヒドロキシイソフラボン(下記化36に示す)およびその誘導体を配位子とした錯体を発光材料として用いることによって、同様の効果を得ることができる。

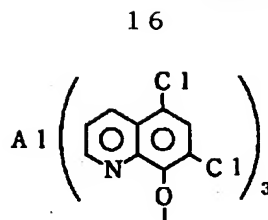
【0065】

【化35】

※

50 (アゾメチン金属錯体の実施例)

*【化34】



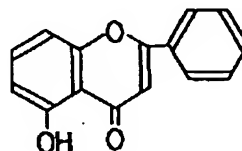
【0062】このように作製した素子を以下、(y)素子と称する。

10 (実験)本発明の(B₁)素子～(B₃)素子、及び、比較例の(y)素子を用いて、素子のホール注入電極をプラス、電子注入電極をマイナスにバイアスして、電圧を印加し、ELピーク波長、最高輝度、及び、発光寿命を測定したので、その結果を表2に示す。

【0063】

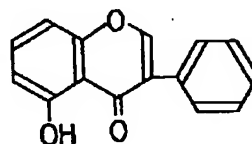
【表2】

※



【0066】

【化36】



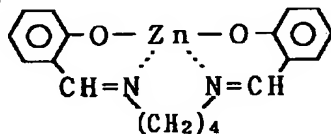
【0067】② 上記実施例では、SH-A構造についてしか説明を行っていないが、3層構造の素子についてもクロモン金属錯体を発光層として用いることができ、同様の効果が得られる。

17

(実施例1) 有機発光層の材料として下記化37に示すアゾメチン-亜鉛金属錯体を用い、電子注入電極の材料としてMgIn合金を用い、素子作成時の基板温度を20℃とした以外は上記ローダミン金属錯体の実施例1と同様に電界発光素子の作成を行なった。

【0068】

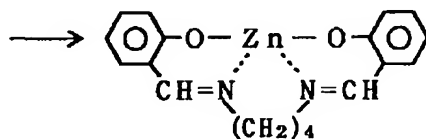
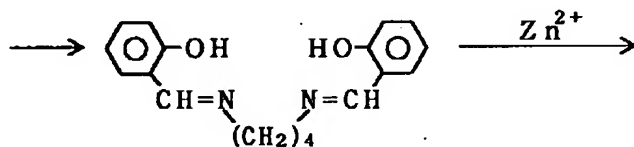
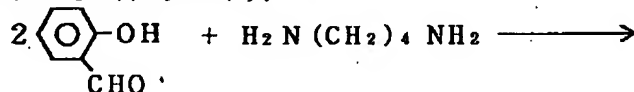
【化37】



【0069】ところで、上記化37に示すアゾメチン金属錯体は以下に示すような方法で合成を行った。

① 錯体の合成

1, 4-ジアミノブタン1. 32g (15mmol)とメタノール20mlを300ml3つ口フラスコに入 *

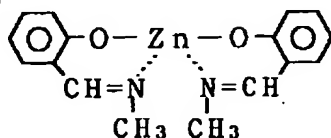


【0072】以上のように作成した素子を、以下(C1)素子と称する。

(実施例2) 有機発光層の材料として、下記化39に示すアゾメチン-亜鉛錯体を用いる以外は、上記実施例1と同様に素子を作成した。

【0073】

【化39】



【0074】尚、錯体の合成は原料として、サリチルアルデヒド、40%メチルアミンメタノール溶液、酢酸亜鉛を用いて行った。反応条件に関しては、上記実施例1の合成と略同様である。この合成経路を下記化40に示す。

18

*れ、サリチルアルデヒド3. 29g (30mmol)を滴下ロートより、室温、開放系で滴下した。滴下を開始すると、すぐに黄濁し、沈殿が生じた。

【0070】サリチルアルデヒド滴下終了の後、この反応系に酢酸亜鉛3. 29g (15mmol)をメタノール30mlに室温で溶解させた溶液を、滴下ロートを用いて室温で滴下した。当該溶液の滴下終了後、反応系を加熱し、3時間半還流させると、反応系に多量の沈殿が析出した。沈殿物を吸引ろ過し、80℃で2時間の加熱乾燥を行った。さらにこの沈殿物をトレイン・サブレーション法を用いた昇華精製装置(H. J. Wagner, R. O. Loutfy, and C. K. Hsiao; J. Mater. Sci. 17,2781(1982))で精製した。この合成経路を、下記化38に示す。

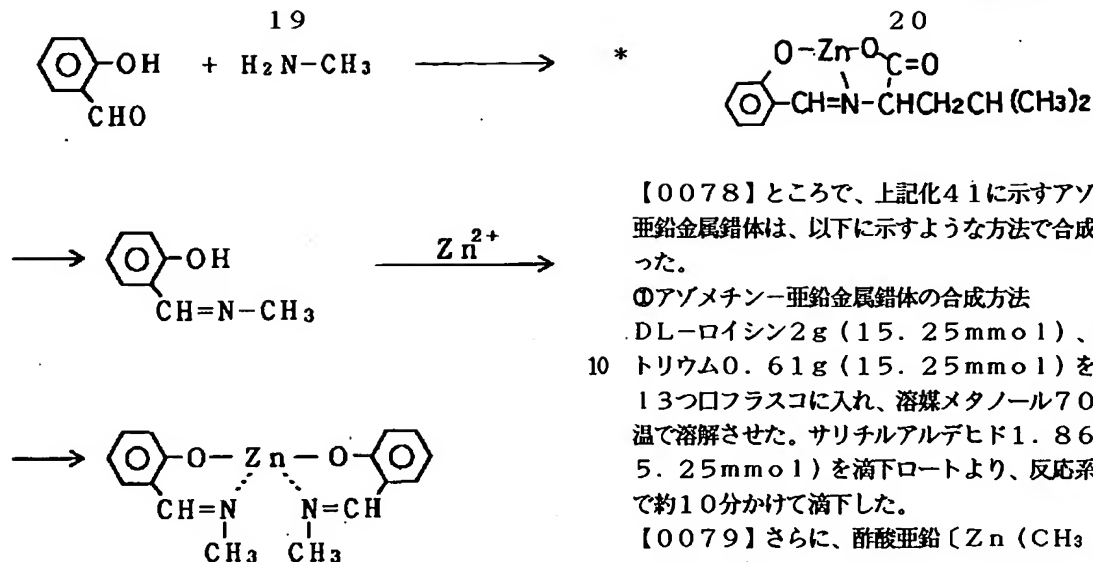
【0071】

【化38】

※す。

【0075】

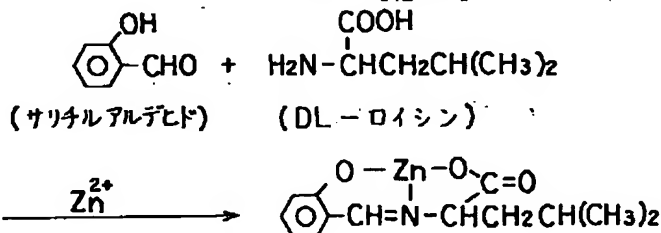
【化40】



【0076】以上のように作成した素子を、以下
(C₂)素子と称する。

(実施例3)有機発光層の材料として、下記化41に示すアゾメチン-亜鉛金属錯体を用い、インジウム-スズ酸化物が形成された基板の洗浄後の乾燥を送風乾燥にした以外は上記アゾメチン金属錯体の実施例1と同様に素子を作成した。

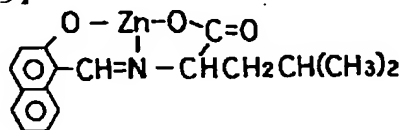
【0077】
【化41】



【0082】以上のように作製した有機電界発光素子を、以下(C₃)素子と称する。

(実施例4)有機発光層の材料として、下記化43に示すアゾメチン-金属錯体を用い、ホール輸送層の材料としてポリビニルカルバゾール(PVCz)を用いる以外はアゾメチン金属錯体の実施例1と同様に有機電界発光素子を作製した。

【0083】
【化43】



【0084】尚、上記化43にしめすアゾメチン-金属錯体は、配位子の原料としてDL-ロイシンと2ヒドロキシ-1ナフトアルデヒド(下記化44に示す)とを用い、アゾメチン金属錯体の実施例3と同様の条件で合成※50

【0078】ところで、上記化41に示すアゾメチン-亜鉛金属錯体は、以下に示すような方法で合成をおこなった。

①アゾメチン-亜鉛金属錯体の合成方法

DL-ロイシン2g(15.25mmol)、水酸化ナトリウム0.61g(15.25mmol)を300ml 13つ口フラスコに入れ、溶媒メタノール70mlに室温で溶解させた。サリチルアルデヒド1.86g(15.25mmol)を滴下ロートより、反応系内に室温で約10分かけて滴下した。

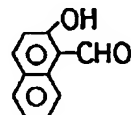
【0079】さらに、酢酸亜鉛〔Zn(CH₃COO)₂·2H₂O〕3.35g(15.25mmol)をメタノール50mlに溶かし、同様に滴下ロートより反応系内に室温で滴下した。この後、3.5時間還流させると黄白色の沈澱が析出した。この沈澱を吸引ろ過した後、熱メタノールでさらに洗浄を行ない、70℃で1時間乾燥を行なった。このようにして得られた錯体は、白色の粉末状であった。

【0080】上記合成経路を下記化42に示す。

【0081】
【化42】

※をおこなった。

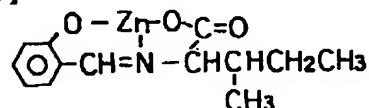
【0085】
【化44】



40 【0086】以上のように作製した有機電界発光素子を、以下(C₄)素子と称する。

(実施例5)発光材料として、下記化45に示すアゾメチン-金属錯体を用いる以外は、実施例1と同様に有機電界発光素子を作製した。

【0087】
【化45】

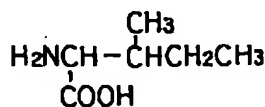


21

【0088】尚、上記化45にしめすアゾメチン-金属錯体は、配位子の原料としてDL-イソロイシン（下記化46）とサリチルアルデヒドとを用い、アゾメチン金属錯体の実施例3と同様の条件で合成をおこなった。

【0089】

【化46】

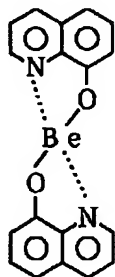


【0090】以上のように作製した有機電界発光素子を、以下（C₅）素子と称する

（実施例6）有機発光層の材料として、ドーパントとしてベリリウム-8-キノリノレート（下記化47に示す）が添加されているアゾメチン金属錯体（上記化37に示す）を用いた以外は、アゾメチン金属錯体の実施例1と同様に素子を作成した。

【0091】

【化47】



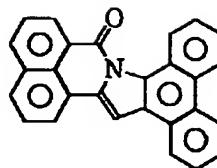
【0092】以上のように作成した素子を、以下（C₆）素子と称する。

（実施例7）電子注入電極と有機発光層との間に有機電子輸送層を有する3層構造とし、有機発光層の厚みを100Åとし、材料としてフタロベリノン（下記化48に示す）を用い、また有機電子輸送層の厚みを400Åとし、材料としてアゾメチン亜鉛錯体（上記化37に示す）を用いた以外は、アゾメチン金属錯体の実施例1と同様に素子を作成した。

22

【0093】

【化48】



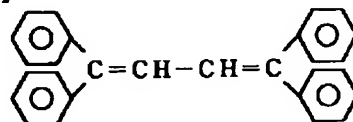
10 【0094】以上のように作成した素子を、以下（C₇）素子と称する。

（比較例）有機発光層の材料として、下記化49に示す1,1,4,4-テトラフェニル-1,3,5-ブタジエン、下記化50に示す有機電子輸送層の材料としてtBu-PBD、を用いる以外は、上記アゾメチン金属錯体の実施例7と同様に素子を作成した。

【0095】

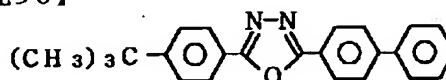
【化49】

20



【0096】

【化50】



【0097】このように、作製した素子を、以下（Z）素子と称する。

30 （実験）本発明の（C₁）～（C₇）素子、及び、比較例の（Z）素子を用いて、ホール注入電極をプラス、電子注入電極をマイナスにバイアスし、発光させ、そのときの発光スペクトルと輝度と発光色を調べたので、その結果を表3に示す。

【0098】

【表3】

23

24

素子名	E L E E K 波 長 (nm)	輝 度 (cd/m ²)	電 圧 (V)	電 流 密 度 (mA/cm ²)	発 光 色	発 光 寿 命
C ₁	465	1000	1.8	1.91	青	8日
C ₂	470	700	2.2	1.90	青	6日
C ₃	ブロード	500	1.8	1.80	白	3日
C ₄	ブロード	400	2.0	2.00	白	3日
C ₅	ブロード	400	1.8	1.70	青白	3日
C ₆	520	3000	1.8	1.50	緑	9日
C ₇	590	650	2.0	1.80	橙	4日
Z	460	500	1.2	1.00	青	1日

【0099】表3から明らかなように、(C₁)～(C₇)素子は、いずれも発光寿命が長寿命であった。これは、鉛体の製膜性の良さに起因するものと考えられる。また、(C₆)素子については、その発光色が緑色であることから、発光がアゾメチン金属錯体ではなくベリリウム-8キノリノレートから起こっていることが確認でき、従ってアゾメチン金属錯体がドーピング法における良好な母材に成りえることがわかる。更に、(C₆)素子については、その発光が大変高輝度であることから、もっと低電圧、低電流で起動できることがわかる。

【0100】また、(C₃)～(C₅)素子は、白色発光を示している。白色発光は、カラフィルターと組み合わせることによってフラットフルカラーディスプレイの実現等、産業的に大変有用な発光色である。尚、(C₃)素子、及び、(C₅)素子の発光のスペクトル図を図2、3に示す。

(その他の事項)

① アゾメチン金属錯体が、その配位子がサリチルアルデヒド誘導体、及び、2-ヒドロキシナフトアルデヒド誘導体の何れか一方と、各種アミノ酸、及びアミンの何れか一方とから合成されるアゾメチン化合物であるアゾメチン金属錯体である場合、上記実施例に*

*用いた金属以外にも、マグネシウム、アルミニウム、ガリウム、インジウムを用いることができる。

30 ②上記実施例ではアゾメチン金属錯体を有機発光層に用いる場合、SH-A構造についてのみ説明を行なったが、SH-B構造、3層構造にも用いることができ、同様の効果が得られる。

【0101】但し、配位子がサリチルアルデヒド誘導体、及び、2-ヒドロキシナフトアルデヒド誘導体の何れか一方と、各種アミノ酸、及び、アミンの何れか一方とから合成されるアゾメチン化合物であるアゾメチン金属錯体を有機発光層に用いる場合、SH-B構造に用いることはできない。

40 ③ 上記実施例では、有機発光層をドーピング法で形成する場合、アゾメチン金属を母材として用いたが、アゾメチン金属錯体は、ドーパントとしても用いることができる。

【0102】但し、配位子がサリチルアルデヒド誘導体、及び、2-ヒドロキシナフトアルデヒド誘導体の何れか一方と、各種アミノ酸、及び、アミンの何れか一方とから合成されるアゾメチン化合物であるアゾメチン金属錯体は、母材、及び、ドーパントとして用いることができない。

④ 上記実施例では、アゾメチン金属錯体を有機電子輸

25

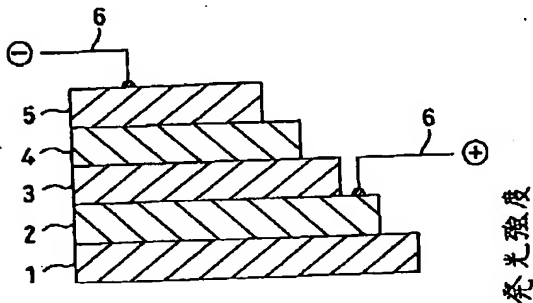
送層として用いる場合、上記実施例に示した3層構造以外にもSH-B構造に用いることができる。

【0103】但し、配位子がサリチルアルデヒド誘導体、及び、2-ヒドロキシナフトアルデヒドアルデヒド誘導体の何れか一方と、各種アミノ酸、及び、アミンの何れか一方とから合成されるアゾメチン化合物であるアゾメチン金属錯体は、有機電子輸送層として用いることができない。

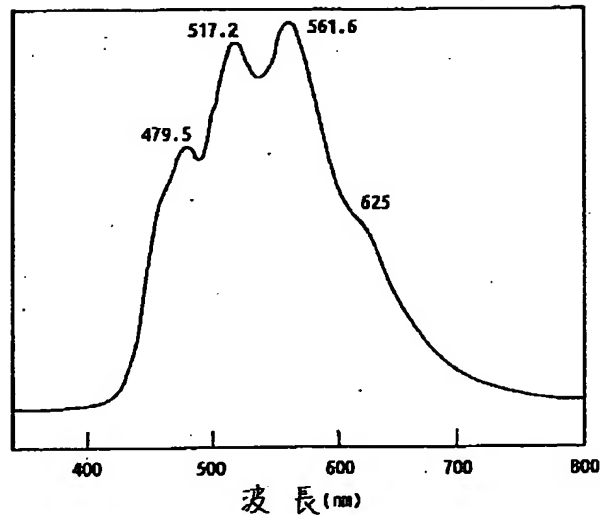
【0104】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、ローダミン系金属錯体、クロモン金属錯体、アゾメチン金属錯体は、製膜性がよいので結晶化しにくく、また、アゾメチン金属錯体は、ドーパント或いは母材として用いることができ、穏やかな条件で駆動ができる。

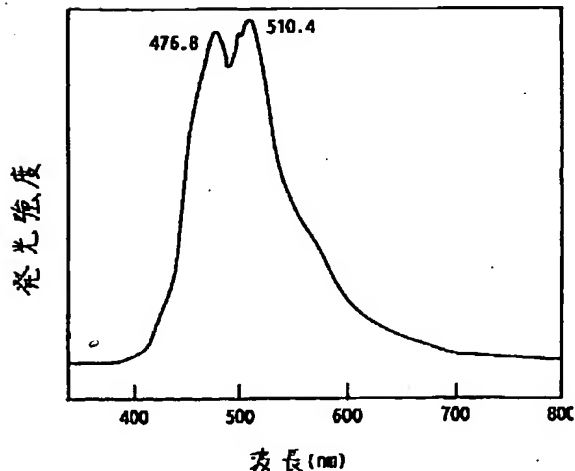
【図1】



【図2】



【図3】



26

【0105】したがって、これらの錯体を有機発光層、または、電子輸送層の材料としてに用いることにより、発光寿命の長い高性能な電界発光素子を提供できるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一例に係る電界発光素子の断面図である。

【図2】(C3) 素子の発光スペクトルである。

【図3】(C5) 素子の発光スペクトルである。

【符号の簡単な説明】

- 2 ホール注入電極
- 3 有機ホール輸送層
- 4 有機発光層
- 5 電子注入電極

【手続補正書】

【提出日】平成5年1月11日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

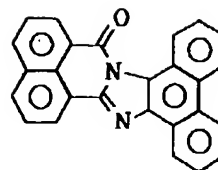
【補正対象項目名】0093

【補正方法】変更

【補正内容】

【0093】

【化48】



フロントページの続き

(72)発明者 藤井 孝則

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株
式会社内

(72)発明者 西尾 佳高

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株
式会社内

(72)発明者 柴田 賢一

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株
式会社内

(72)発明者 黒木 和彦

守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株
式会社内